

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract  
of Document 3)

(11)Publication number : 11-038539

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

G03C 1/015

(21)Application number : 09-189678

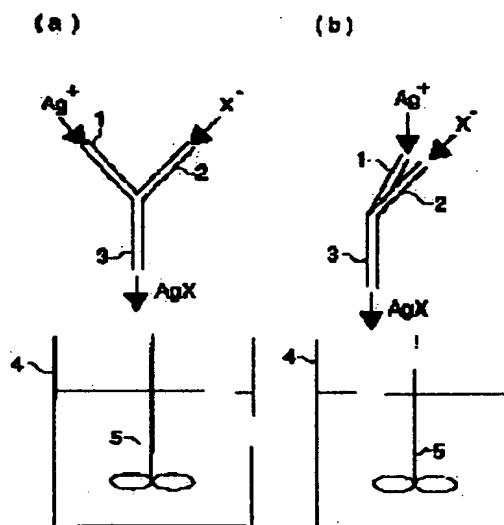
(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 15.07.1997

(72)Inventor : KASAI YOSHITAMI  
OKADA HISAHIRO**(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION, ITS MANUFACTURE AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the silver halide photographic emulsion high in sensitivity and superior in granular property by using the silver halide emulsion in which a specified number percentage or more of the total silver halide grains have plural parallel twin crystal faces, and an average grain size is a specified value or less, and the silver halide grains are controlled in a state of substantial monodispersion.

**SOLUTION:** This silver halide photographic emulsion contains the silver halide grains and a dispersion medium and  $\geq 50$  number % of the total silver halide grains are the twin crystals having 2 parallel twin faces and an average grain size is  $\leq 0.05 \mu\text{m}$ , and the grains are in a substantial monodispersion state, and the silver halide photographic emulsion is prepared by introducing a soluble silver salt solution and a soluble halide solution into an apparatus for instantaneously mixing multiphase liquids and causing their reaction [(1) the inlet of a silver nitrate solution and (2) the inlet of a halide solution and (3) the outlet of the silver halide, and each of the inner diameters being 2 mm].

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

04.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-38539

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

G 0 3 C 1/035

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

G

H

M

P

1/015

1/015

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号

特願平9-189678

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月15日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 笠井 恵民

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 岡田 尚大

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

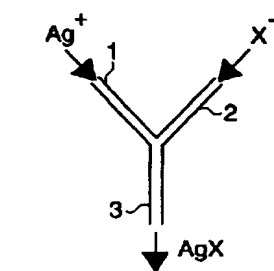
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤、その製造方法およびハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

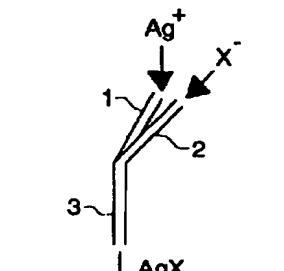
【課題】 本発明の目的は、高感度で粒状性に優れたハロゲン化銀写真乳剤、その製造方法およびハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【解決手段】 ハロゲン化銀粒子と分散媒を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が平行な2枚の双晶面を有する双晶であり、該ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズが0.05 $\mu$ m以下で、かつ該ハロゲン化銀粒子が実質的に単分散であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化銀粒子と分散媒を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が平行な2枚の双晶面を有する双晶であり、該ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズが $0.05\mu\text{m}$ 以下で、かつ該ハロゲン化銀粒子が実質的に単分散であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 可溶性の銀塩溶液およびハロゲン化物溶液を、瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置に導入することにより、請求項1記載の乳剤を得ることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項3】 上記混合・反応させる装置での混合が実質的に乱流であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項4】 請求項2または3記載の製造方法により製造されるハロゲン化銀写真乳剤を種晶として用いることを特徴とする平均アスペクト比が5以上で、平均粒子サイズが $0.6\mu\text{m}$ 以上の実質的に単分散である平板状ハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項5】 支持体上に設けられた少なくとも1層のハロゲン化銀写真乳剤層中に、請求項4記載の製造方法により製造される平板状ハロゲン化銀写真乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、写真の分野において有用なハロゲン化銀写真乳剤、その製造方法およびハロゲン化銀写真感光材料に関する。更に詳しくは、感度、粒状性が改良されたハロゲン化銀写真乳剤、その製造方法およびハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンパクトカメラやレンズ付きフィルム等の普及により、ハロゲン化銀写真感光材料を用いた写真撮影の機会が日常化している。それに伴い、ハロゲン化銀写真感光材料の性能向上に対する要請はますます厳しく、より高水準な性能を求められている。また advanced photo system の導入により、プリント時の拡大率は以前よりも増し、ハロゲン化銀写真感光材料の性能の中でも、感度や画質の向上を目指したハロゲン化銀粒子の開発がますます重要となってきた。

【0003】一般に、画質を向上させるためには、ハロゲン化銀粒子の粒径を小さくして単位銀量当たりの粒子数を増加させ、発色点数(画素数)を増やす方法が有効である。しかし、粒径を小さくすることは、深刻な感度低下を招くため、高感度と高画質をともに満足させるには限界があった。より一層の高感度化、高画質化を図るべく、ハロゲン化銀粒子1個当たりの感度/サイズ比を向上させる技術が研究されているが、その一つとして平

板状ハロゲン化銀を用いる技術が特開昭58-111935号、同58-111936号、同58-111937号、同58-113927号、同59-99433号等に記載されている。

【0004】これらの平板状ハロゲン化銀粒子を6面体や8面体、或いは12面体粒子等のいわゆる正常晶ハロゲン化銀粒子と比較すると、ハロゲン化銀粒子の単位体積当たりの表面積が大きくなるため、同一体積の場合には平板粒子の方が粒子表面により多くの分光増感色素を吸着させることができ、一層の高感度化を図れる利点がある。更に、特開昭63-92942号には、平板状ハロゲン化銀粒子内部に沃化銀含有率の高い領域を設ける技術が、特開昭63-151618号には、六角平板状ハロゲン化銀粒子を用いる技術が採り上げられ、それぞれ感度、粒状性における効果が示されている。

【0005】また、特開昭63-106746号には、二つの相対向する主平面に対して平行な方向に実質的に層状の構造を有する平板状ハロゲン化銀粒子を、特開平1-279237号には、二つの相対向する主平面に対して実質的に平行な面で区切られる層状構造を有し、最外層の平均沃化銀含有率が該ハロゲン化銀粒子全体の平均沃化銀含有率より少なくとも1モル%以上高い平板状ハロゲン化銀粒子を、それぞれ用いる技術について記述されている。その他、特開平1-183644号では、沃化銀を含むハロゲン化銀相の沃化銀分布が完全に均一である平板状ハロゲン化銀粒子を用いる技術について述べられている。

【0006】平板状ハロゲン化銀粒子における平行な双晶面に着目した技術に関しても幾つかの報告がある。例えば、特開昭63-163451号においては、平行な2枚以上の双晶面間の最も長い距離(a)と粒子の厚み(b)との比(b/a)の値が5以上である平板状ハロゲン化銀粒子を用いる技術が、さらに、特開平1-201649号では、平板状ハロゲン化銀粒子に存在する転位線の本数も同時に規定した技術が示され、感度、粒状性、鮮鋭性に対する効果が報告されている。

【0007】またWO91/18320号においては、少なくとも2つの双晶面間距離の距離が $0.012\mu\text{m}$ 未満である平板状ハロゲン化銀粒子を用いる技術が、特開平3-353043号においては、最長双晶面間距離の平均が $10\sim 100\text{\AA}$ であるコア/シェル型双晶ハロゲン化銀粒子を用いる技術が報告され、それぞれ感度、粒状性、或いは鮮鋭性、圧力特性、粒状性に対する改良効果が述べられている。

【0008】ところで、当業界におけるハロゲン化銀写真感光材料の感度や画質を向上させることを目的としたハロゲン化銀写真乳剤(以下、ハロゲン化銀乳剤ともいう)に対する取り組みの中で、最も基本的でかつ重要な技術として位置付けられるものにハロゲン化銀乳剤の単分散化技術がある。粒径の大きなハロゲン化銀粒子と小

小さなハロゲン化銀粒子では化学増感の最適な条件が異なるため、両者が混在した、即ち多分散な（粒径分布の広い）ハロゲン化銀乳剤には最適に化学増感を施すことが難しく、結果としてカブリの増加を招いたり十分な化学増感を行うことができない場合が多い。一方、単分散なハロゲン化銀乳剤の場合には、最適な化学増感を施すことが容易であり、高感度で低カブリなハロゲン化銀乳剤を調製することが可能となる。また、硬階調（高ガンマ）な特性曲線が期待できる。

【0009】一般に、臭化銀または沃臭化銀を基本とする、平行2枚双晶を有する粒子の調製の際はその側面の成長活性がきわめて高いために核生成初期に生成した極一部の2枚双晶核は同時に生成した他の正常晶核の再溶解で放出される溶質を受けて平行2枚双晶のみが選択的に生き残るオストワルド熟成過程を利用する。この後この平板種粒子に比較的高pBrで硝酸銀溶液とハロゲン化物溶液をダブルジェット法で成長させると種粒子のサイズ分布を維持または縮小させることが出来る。しかし、オストワルド熟成過程に頼りすぎると、種晶段階で平行2枚双晶比率が上がるのと同時に過度の熟成による分布の劣化を伴ってしまう。従って高度に分布の狭い形の揃った平板粒子を調製するには、まず平板種晶段階でサイズ分布を狭くすることが望まれる。それには最初に生成する平行2枚双晶核の生成確率をあげ、オストワルド熟成後の平板種晶の平均サイズを出来るだけ低く抑える必要がある。

【0010】平均サイズを小さくする方法としては、微量の沃素イオンをあらかじめ反応溶液に加えておくか、あるいはハロゲン化物溶液に加えておき、ダブルジェット法で核生成することにより小粒径でかつ双晶確率の高いハロゲン化銀核を生成する方法が知られている。しかしこの場合、2枚双晶の凹入角の成長活性が低下するために、高アスペクト比化が困難になってしまう。

【0011】感光材料として用いられるハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、分散媒にハロゲン化物を含む反応器に硝酸銀などの可溶性銀塩溶液を導入して、直接両者を反応させて成長させる、いわゆるシングルジェット法、および可溶性の銀塩とハロゲン化物をそれぞれ別のノズルから分散媒を含む反応器に同時に導入して該反応器中で反応させて成長させる、いわゆるダブルジェット法が主流である。しかしながら、シングルジェット法を用いてハロゲン化銀粒子を調製する場合、粒子の分布や粒子内、粒子間のハロゲン分布や粒子内歪みの制御は本質的に困難である。これに対してダブルジェット法の場合は、シングルジェット法に比べると比較的容易に制御できるが、反応前後での過飽和度の変化や混合滞留による不均一化をなくすには限界があり、十分とは言えない。一方、特開平2-44335号では、反応前室を設け、高速撹拌下に、溶質源粒子となる超微粒子を作成し、この溶質源粒子を反応器に導入する方法が開示され

ている。しかし、この方法では、撹拌を施すのに必要な最小限のスペースと反応前室から反応器の有効撹拌域へ溶質源粒子を導くための配管を必要とするために、溶質源粒子はその滞留時間中に自分自身の成長等が起ってしまう。

【0012】また、特開平4-139441号において、上記の問題を解決するために、銀塩溶液とハライド溶液を各々別経路で渦状混合ノズルに導き直接混合反応させる装置による製造方法が開示されている。しかしこの場合、乱流域を使用していないこともあって両反応液の混合は未だに不均一であり、双晶比率としても不充分で、また、粒径/粒径分布や写真性能についてはまったく触れられていない。

【0013】また、特開平4-182636号で開示されている2重構造の同軸ノズルや、特開平4-139439号で開示されている多重同軸ノズルや、特開平8-328177号で開示されているdual zone反応装置は、本発明とはまったく混合形態が異なるものである。

【0014】また、特開平8-171156号において、高速乱流の反応ゾーンに可溶性銀塩溶液および可溶性ハロゲン化物溶液を同時に導入することにより、規模変更性および移行性を改良したハロゲン化銀乳剤の製造方法について開示されている。しかし、これも混合ヘッドを用いた撹拌方式であり、本発明とは混合形態が異なる。

【0015】平板状ハロゲン化銀粒子の単分散技術としては、特開平1-213637号では、平行な双晶面を2枚有する単分散なハロゲン化銀粒子で感度や粒状性等を改良する技術について述べられている。また、特開平5-173268号、及び特開平6-202258号では、粒径分布の小さな平板状ハロゲン化銀乳剤を製造する方法が示されている。

【0016】しかし、さらなる性能向上を求める市場の要請に対して、前記した平板状ハロゲン化銀乳剤における種々の技術を用いて得られる写真性能を上回る、特に、感度、粒状性といった主要な写真要素において優れた性能を実現する技術の開発が望まれていた。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、高感度で粒状性に優れたハロゲン化銀写真乳剤、その製造方法およびハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、本発明の上記目的は下記構成により達成されることを見出した。

【0019】(1) ハロゲン化銀粒子と分散媒を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が平行な2枚の双晶面

を有する双晶であり、該ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズが $0.05\mu\text{m}$ 以下で、かつ該ハロゲン化銀粒子が実質的に単分散であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0020】(2) 可溶性の銀塩溶液およびハロゲン化物溶液を、瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置に導入することにより、(1)記載の乳剤を得ることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【0021】(3) 上記混合・反応させる装置での混合が実質的に乱流であることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【0022】(4) 前記(2)または(3)記載の製造方法により製造されるハロゲン化銀写真乳剤を種晶として用いることを特徴とする平均アスペクト比が5以上で、平均粒子サイズが $0.6\mu\text{m}$ 以上の実質的に単分散である平板状ハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【0023】(5) 支持体上に設けられた少なくとも1層のハロゲン化銀写真乳剤層中に、(4)記載の製造方法により製造される平板状ハロゲン化銀写真乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0024】以下、本発明について詳細に述べる。

【0025】本発明において、粒子の平均粒子サイズは、 $0.05\mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている(以下、このサイズのハロゲン化銀を微粒子ともいう)。ここで粒子の平均粒子サイズは、乳剤中に含まれる微粒子を直接メッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって任意に1000個以上観察することにより確認することができる。ここで粒子サイズとは、粒子の表面を形成する平面の中で最も広い面積を有する面(主平面とも称する)に対して垂直にその粒子を投影した場合の面積に等しい面積を有する円の直径(投影面積直径とも称する)のことをさす。なお、本発明の微粒子の平均粒子サイズは、 $0.03\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0026】本発明において、実質的に単分散とは、粒子サイズの変動係数が20%以下であることを示している。ここで粒子サイズの変動係数とは、下式によって定義される値である。

【0027】粒子分布の広さ(変動係数)〔%〕=(粒子サイズの標準偏差/粒子サイズの平均値) $\times 100$   
なお、粒子サイズの変動係数としては、18%以下が好ましく、より好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下である。

【0028】本発明において、乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の個数の50%以上が平行な2枚の双晶面を有する双晶であることを特徴としている。該双晶の比率が50%より低いと該双晶以外の粒子をなくすために過度の熟成を行わなくてはならず、本発明の目的とする乳剤は得られない。ここで、微粒子の2枚双晶比率は、以下のような方法により求めた。つまり、生成した微粒子を、オストワルド熟成および小粒子が発生しないように添加速

度を調整しながら、比較的高pBrで硝酸銀と臭化カリウムの水溶液をダブルジェットで平板状に成長させる。その後このハロゲン化銀粒子を支持体上にほぼ主平面が平行に配向するように塗布し、試料を作製する。これをダイヤモンド・カッターを用いて切削し、厚さ $0.1\mu\text{m}$ 程度の薄片を得る。この切片を透過型電子顕微鏡で観察することにより双晶面の枚数を確認することができ、主平面に対し垂直に切断された断面を示す平板粒子を任意に1000個以上選び、その双晶面の枚数をカウントすることにより成長した平板粒子の平行2枚双晶粒子の個数を算出することができる。これを上記の透過型電子顕微鏡写真中の微粒子の数で割ることにより、微粒子乳剤に元来含まれていた平行な2枚の双晶面を有する双晶粒子の存在比率を求めることが出来る。なお、本発明において、微粒子乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の個数の70%以上が平行な2枚の双晶面を有する双晶であることが好ましく、より好ましくは85%以上である。

【0029】本発明によって得られる微粒子のハライド組成は、沃化銀、沃臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでも良いが、臭化銀が好ましい。

【0030】本発明の微粒子を得る方法は特に限定されないが、可溶性の銀塩溶液及びハロゲン化物溶液を瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置を用いて作ることが好ましい。「瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置」において、「瞬間的に」とは、「核発生時間中に溶質を均一な状態に混合・反応させること」をさす。通常の混合釜を用いた攪拌装置の場合、発生した核が循環して戻ってくるため、核発生時間中に均一な状態で核を生成する事ができないのに対し、本発明ではそれを可能にしている。また、「多相の液体」とは、「2種以上の反応液体」のことをさす。

【0031】本発明を実施するための、瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置(装置A、装置B、装置C)の概念図を図1(装置A)、図2(装置B)、図3(装置C)で説明する。

【0032】まず、T字型パイプのうち、可溶性銀塩溶液を入口1より、ハロゲン化物溶液を入口2より、別々の管より導く。各反応液が衝突・混合してハロゲン化銀の核が形成された後、直ちに反応生成物(核)は出口3より放出される。

【0033】この出口3より放出された核は熟成・成長用容器4に移動し、分散液は、攪拌翼5により攪拌され、熟成および成長する。成長は、熟成・成長用容器4に通常のダブルジェット法により、可溶性銀塩溶液およびハロゲン化物溶液を導入することにより行われ、本発明のハロゲン化銀粒子、即ち微粒子が生成される。

【0034】本発明においてノズルの型は、図1(装置A)のようなT字型や図2(装置B)のようなY字形でもよいが、図3(装置C)のようにY字が折れ曲がって

いる方がよい。また、可溶性銀塩溶液およびハロゲン化物溶液を導入するノズルの数としては、図1のように1本ずつでもよく、複数本ずつでも良い。また、複数のハロゲン溶液を用いたり、ハロゲン化銀溶剤や成長抑制剤、分光増感色素等を同時混合する目的で3個以上の入口を備えたものにしても良い。

【0035】可溶性銀塩溶液およびハロゲン化物溶液を導入する速度のバランスとしては、同じであっても差があっても良いが、等速度が好ましい。

【0036】可溶性銀塩としては、硝酸銀、過塩素酸銀等が用いられるが、特に硝酸銀が好ましい。

【0037】可溶性のハロゲン化物としては塩化物、臭化物、沃化物等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩等が好ましく用いられる。そして、これらは溶媒に溶解する限り如何なる濃度でもよいが、生成微粒子の凝集を防止する意味では $0.5\text{mol/l}$ 以下が好ましく、 $0.1\text{mol/l}$ 以下が更に好ましい。また、溶媒としては、水が好ましい。

【0038】本発明の反応装置のノズルの位置は特に制限はなく、反応液中でも液外でもよいが微粒子の生成後直ちに反応液中に放出分散させる意味では反応液中が好ましく、中でも攪拌翼近傍が特に好ましい。

【0039】本発明において、核生成時のハロゲン化銀溶解度は低い方が好ましい。従って、核生成時の温度は $50^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $40^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましく、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。また、核生成時のpHとしては、 $1\sim 7$ が好ましく、 $1\sim 5$ がより好ましく、 $1\sim 3$ が更に好ましい。また、pBrとしては、 $2.5$ 以下が好ましく、 $2.3$ 以下が更に好ましい。

【0040】本発明に用いられる可溶性のハロゲン化物や銀塩溶液等の一部または全てにゼラチンや水溶性ポリマー等の保恒剤や、界面活性剤を加えることにより、生成微粒子の凝集防止を図ることが好ましい。

【0041】核生成時の分散媒としては従来、写真の分野で公知の親水性分散媒を用いることができ、特にゼラチンが好ましい。ゼラチンとしては従来の9万 $\sim$ 30万のゼラチンの他、低分子量ゼラチンも用いることができる。

【0042】分散媒の濃度としては、 $0.05\sim 5$ 重量%を用いることができるが、 $0.05\sim 1.5$ 重量%の低濃度域が特に好ましい。

【0043】本発明の調製方法において、可溶性銀塩溶液および可溶性ハロゲン化物溶液の添加方法としては、各溶液は一定速度で添加してもよいし、また、粒子成長を速めるために可溶性銀塩溶液および/または可溶性ハロゲン化物溶液の添加速度、添加量、添加濃度を上昇させる方法を用いてもよい。また、各溶液は連続的に添加してもよいし、また断続的に添加してもよい。

【0044】また、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれを用いて粒子形成を行ってもよい。

【0045】本発明において、反応装置内の混合は特に制限はないが、逆流を防いだり、より均一に混合させる意味では、実質的に乱流であることが好ましい。乱流とは、Reynolds数により定義される。ここで、Reynolds数とは、流れの中にある物体の代表的な長さをD、速度をU、密度を $\rho$ 、粘性率を $\eta$ とすると、以下の無次元数によって定義される。

$$\text{【0046】 } Re = DU\rho/\eta$$

一般に、 $Re < 2300$ の時を層流、 $2300 < Re < 3000$ を遷移域、 $Re > 3000$ の時を乱流という。本発明において、実質的に乱流とは、 $Re > 3000$ をさし、好ましくは $Re > 5000$ 、より好ましくは $Re > 10000$ である。

【0047】本発明のハロゲン化銀粒子は、そのまま感材に適用しても良いし、ハロゲン化銀成長の供給源として用いても良いし、また、平板状ハロゲン化銀の種晶として用いても良い。平板状ハロゲン化銀の種晶として用いる場合は、引き続き以下のような工程（熟成工程および成長工程）を経るのが好ましい。

#### 【0048】熟成工程

以上に述べた工程では微小な平板粒子核が形成されるが、同時に多数のそれ以外の微粒子（特に8面体および一重双晶粒子）が形成される。次に述べる成長工程に入る前に平板粒子核以外の粒子を消滅せしめ、平板状粒子となるべき形状でかつ単分散性の良い種晶を得ることが好ましい。これを可能にする方法として上記工程に続いてオストワルド熟成を行う方法が知られている。また、熟成時に熟成を促進するためにハロゲン化銀溶剤（AgX溶剤ともいう）を共存させることができる。ハロゲン化銀溶剤としては、チオシアン酸塩、アンモニア、アンモニウム塩、チオエーテル、チオ尿素類などを挙げることができる。AgX溶剤の濃度は、 $10^{-4}\text{mol/l}$ 以上が好ましく、 $10^{-3}\text{mol/l}$ 以上がより好ましく、更に好ましくは $10^{-2}\text{mol/l}$ 以上である。

#### 【0049】成長工程

熟成後のハロゲン化銀乳剤に新たに可溶性銀塩溶液および可溶性ハロゲン化物溶液を供給することにより、平板状ハロゲン化銀粒子を得ることができる。

【0050】本発明における平板状ハロゲン化銀粒子とは、粒子内に1つまたは互いに平行な2つ以上の双晶面を有するものであるが粒子間のサイズ分布のばらつきを小さくする観点からは、平行な2つの双晶面を有する粒子の比率が多い方が好ましい。

【0051】さらに、本発明の微粒子を種晶として作られたハロゲン化銀粒子について説明する。本発明においてアスペクト比とは、粒子の直径と厚さの比（アスペクト比＝直径／厚さ）をいう。粒子の直径とは、平板状粒子の表面を形成する平面の中で最も広い面積を有する面（主平面とも称する）に対して垂直にその粒子を投影した場合の面積に等しい面積を有する円の直径（投影面積

直径とも称する)で表される。粒子の厚さとは、主平面に垂直な方向での粒子の厚さであり、一般に2つの主平面間の距離に一致する。

【0052】本発明において、粒子の直径と厚さは以下の方法で求められる。支持体上に内部標準となる粒径既知のラテックスボールと主平面が平行に配向するようにハロゲン化銀粒子を塗布した試料を作成し、ある角度からカーボン蒸着法によりシャドーイングを施した後、通常のレプリカ法によってレプリカ試料を作成する。該試料の電子顕微鏡写真を撮影し、画像処理装置等を用いて個々の粒子の投影面積直径と厚さを求める。この場合、粒子の厚さは、内部標準と粒子の影(シャドー)の長さから算出することができる。さらに、平均アスペクト比とは、乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子のアスペクト比を任意に300個以上観察することにより算出することができる。

【0053】本発明のハロゲン化銀乳剤においては、本発明の効果の発現が増強するので平均アスペクト比が5以上であることが好ましく、7以上であることがさらに好ましい。

【0054】本発明のハロゲン化銀平板状粒子の平均粒子サイズは0.6  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、1.0  $\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

【0055】本発明におけるハロゲン化銀粒子の組成としては、沃臭化銀、塩沃臭化銀であることが好ましく、沃臭化銀がより好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子の平均沃化銀含有率ば10モル%以下が好ましく、8モル%以下がより好ましく、5モル%以下がさらに好ましい。ハロゲン化銀粒子の組成は、E PMA法、X線回折法等の組成分析法を用いて調べることができる。

【0056】また、本発明のハロゲン化銀乳剤においては、ハロゲン化銀粒子間の沃化銀含有率がより均一であることが好ましい。即ち、該ハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子における沃化銀含有率の変動係数が30%以下であることが好ましく、さらには20%以下である場合がより好ましい。但し、ここでいう変動係数とは沃化銀含有率の標準偏差を沃化銀含有率の平均値で割ったものに100を乗じた値であり、ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を任意に500個以上選び計算された値をいう。

【0057】本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は、その内部に転位線を有することが好ましい。転位線が存在する位置について特別な限定はないが、平板状ハロゲン化銀粒子の外周部近傍や稜線近傍、又は頂点近傍に存在することが好ましい。粒子全体における転位導入の位置関係でいえば、粒子全体の銀量の50%以降に導入されることが好ましく、60%以上85%未満の間で導入されることがさらに好ましい。転位線の数については、5本以上の転位線を含む粒子が30%以上(個

数)であることが好ましいが、50%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。また、それぞれの場合において転位線の本数は10本以上存在することが特に望ましい。

【0058】ハロゲン化銀粒子が有する転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Photo. Sci. Eng. 11 (1967) 57や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35 (1972) 213Sに記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察できる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を、電子顕微鏡用のメッシュに乗せ、電子線による損傷(プリントアウトなど)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法によって得られた粒子写真から、個々の粒子における転位線の位置及び数を求めることができる。

【0059】ハロゲン化銀粒子間及び粒子内部における沃化銀含有率をより精密に制御するために、ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有相形成の少なくとも一部が、該ハロゲン化銀粒子よりも溶解度の小さいハロゲン化銀粒子の存在下に行われることが望ましく、溶解度の小さいハロゲン化銀粒子としては沃化銀を用いることが特に望ましい。また、同様の理由から、ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有相形成の少なくとも一部を、1種類以上のハロゲン化銀微粒子のみを供給することによって形成する方法も好ましい。

【0060】ハロゲン化銀粒子への転位線の導入法に関しては特に限定はなく、例えば、沃化カリウムのような沃素イオン水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、もしくは沃化銀微粒子を添加する方法、沃素イオン溶液のみを添加する方法、特開平6-11781号に記載されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等の、公知の方法を使用して所望の位置で転位線の起源となる転位を形成することができる。これらの方法の中では、沃素イオン水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法や沃化銀微粒子を添加する方法、沃化物イオン放出剤を用いる方法が好ましい。

【0061】本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれで得られたものでも良く、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化銀を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合わせなどのいずれを用いても良い。

【0062】粒子を銀イオンの過剰下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液層中のpAgを一定に保つ方法、即ちいわゆるコントロールダブルジェット法を用いることもできる。

【0063】また、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀を混合して用いても良い。

【0064】本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程および／または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、インジウム塩、ロジウム塩（錯塩を含む）、鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部および／または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元雰囲気におくことにより、粒子内部および／または粒子表面に還元増感核を付与できる。

【0065】本発明の請求項4記載の発明の「実質的に単分散である平板状ハロゲン化銀写真乳剤」における「実質的に単分散である」とは、請求項1記載の「実質的に単分散であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤」における「実質的に単分散である」と同義である。

【0066】単分散乳剤を得る方法としては、種粒子を含むゼラチン溶液中に、水溶性銀塩溶液と水溶性ハライド溶液、及びハロゲン化銀微粒子の中から任意に選ばれた2種以上の反応要素、pAgおよびpHの制御下に添加することによって得ることができる。添加速度の決定に当たっては、特開昭54-48521号、特開昭58-49938号を参考にできる。

【0067】さらに高度な単分散乳剤を得る方法として、特開昭60-122935号に開示されたテトラザインデン存在下の成長方法が適用できる。

【0068】本発明に係わるハロゲン化銀粒子の製造時に、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることもできるし、ハロゲン化銀溶剤を使用しなくても良い。

【0069】本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、分散媒の存在下に即ち、分散媒を含む溶液中で製造される。

【0070】ここで、分散媒を含む水溶液とは、ゼラチンその他の親水性コロイドを構成し得る物質（バインダーとなり得る物質など）により保護コロイドが水溶液中に形成されているものをいい、好ましくはコロイド状の保護ゼラチンを含有する水溶液である。

【0071】本発明を実施する際、上記保護コロイドとしてゼラチンを用いる場合は、ゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・グアيس著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

【0072】保護コロイドとして用いることができるゼラチン以外の親水性コロイドとしては、例えばゼラチン誘導体；ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー；アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体；アルギン酸ソ

ーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質がある。

【0073】ゼラチンの場合は、バギー法においてゼリー強度200以上のものを用いることが好ましい。

【0074】本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子の成長終了後に、不要な可溶性塩類を除去したものであってもよいし、あるいは含有させたままのものでも良い。

【0075】また、特開昭60-138538号記載の方法のように、ハロゲン化銀成長の任意の点で脱塩を行なう事も可能である。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure、以下RDと略す）17643号II項に記載の方法に基づいて行なうことができる。さらに詳しくは、沈澱形成後、あるいは物理熱成後の乳剤から可溶性塩を除去するためには、ゼラチンをゲル化させて行なうヌーデル水洗法を用いても良く、また無機塩類、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（たとえばポリスチレンスルホン酸）、あるいはゼラチン誘導体（たとえばアシル化ゼラチン、カルバモイル化ゼラチンなど）を利用した沈澱法（フロキュレーション）を用いても良い。

【0076】本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、常法により化学増感することができる。すなわち、硫黄増感、セレン増感、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独でまたは組み合わせで用いることができる。

【0077】本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は、単独で用いてもよいが2種類以上を組み合わせで用いても良い。増感色素と共にそれ自身分光増感作用をもたない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させても良い。

【0078】本発明に係わるハロゲン化銀粒子には、カブリ防止剤、安定剤などを加えることができる。バインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。乳剤層、その他の親水性コロイド層は硬膜することができ、また、可塑剤、水不溶性または可溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

【0079】カラー感光材料の乳剤層にはカプラーが用いられる。さらに色補正の効果を有している競合カプラーおよび現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤



および減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0080】感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中および／または乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有されても良い。

【0081】感光材料には、マツト剤、滑剤、画像安定剤、ホルマリンスカベンジャー、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、界面活性剤、現像促進剤や現像遅延剤を添加できる。

【0082】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

(B-101) アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)

	臭化カリウム	3.24 g
	H <sub>2</sub> O	0.992 g
(S-101)	硝酸銀	1293.8 ml
	H <sub>2</sub> O	5.043 g
(X-101)	臭化カリウム	22.59 ml
	H <sub>2</sub> O	3.533 g
		22.47 ml

〔熟成〕上記添加終了後にG-101液を加えた後、30分間を要して60℃に昇温しその状態で20分間保持した。続いて、アンモニア水溶液を加えてpHを9.3に調整しさらに7分間保持した後、1Nの硝酸水溶液を用いてpHを5.8に調整した。この間溶液の銀電位

【0083】

【実施例】以下に、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

【0084】実施例1

(比較乳剤Em-100の調製)

〔核生成〕反応容器内の下記ゼラチン溶液B-101を30℃に保ち、特開昭62-160128号公報記載の混合攪拌装置を用いて攪拌回転数400回転/分で攪拌しながら、濃硫酸を1/10に希釈した溶液を7.8ccを加えてpHを調整した。その後ダブルジェット法を用いてS-101液とX-101液を一定の流量で1分間で添加し核形成を行った。

【0085】

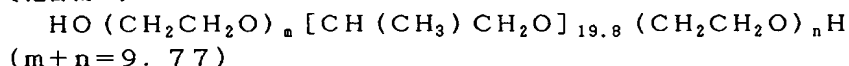
(飽和銀一塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を1Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。

【0086】

(G-101) アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)

		1.391 g
	下記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	
		0.464 ml
	H <sub>2</sub> O	326.6 ml

〔化合物A〕



〔成長〕熟成終了後、ダブルジェット法を用いてS-102液とX-102液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約1.2倍)38分間で添加した。添加終了後にG-102液を加え、攪拌回転数を550回転/分に調整した後、引き続いてS-103液と

X-103液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が約2倍)40分間で添加した。この間溶液の銀電位を1Nの臭化カリウム溶液を用いて6mVに制御した。

【0087】

(S-102)	硝酸銀	63.98 g
	H <sub>2</sub> O	286.62 ml
(X-102)	臭化カリウム	44.83 g
	H <sub>2</sub> O	285.07 ml
(G-102)	アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)	20.34 g
	前記〔化合物A〕の10重量%メタノール溶液	
		0.620 ml
	H <sub>2</sub> O	186.7 ml
(S-103)	硝酸銀	98.98 g

	H <sub>2</sub> O	143.72ml
(X-103)	臭化カリウム	67.96g
	沃化カリウム	1.935g
	H <sub>2</sub> O	141.2ml

上記添加終了後に、反応容器内の溶液温度を20分を要して40℃に降温した。その後、3.5Nの臭化カリウム水溶液を用いて反応容器内の銀電位を-32mVに調整し、続いて平均粒径0.05μmのAgI微粒子乳剤

(S-104)	硝酸銀	67.2g
	H <sub>2</sub> O	97.58ml
(X-104)	臭化カリウム	47.08g
	H <sub>2</sub> O	95.94ml

上記成長終了後に常法に従い脱塩・水洗処理を施し、ゼラチンを加えて良く分散し、40℃にてpHを5.8、pAgを8.1に調整した。かくして得られた乳剤の粒径とアスペクト比をレプリカ法で測定したところ、投影面積換算平均円相当粒径1.40μm、平均アスペクト比が7.6、投影面積換算円相当粒径の変動係数が16%であった。かくして得られた乳剤をEm-100とする。

【0089】(本発明乳剤Em-200の調製)

(S-201)	硝酸銀	5.043g
	3.6N硫酸	3.90ml
	H <sub>2</sub> O	670.87ml
(X-201)	アルカリ処理不活性ゼラチン(平均分子量10万)	3.24g
	臭化カリウム	3.533g
	3.6N硫酸	3.90ml
	H <sub>2</sub> O	668.35ml

〔熟成工程〕G-101液をあらかじめ30℃に保温した混合釜内に、上記核乳剤を連続的に導入し、30分間を要して60℃に昇温した。それ以降は、Em-100と同様に行った。

【0091】〔成長〕熟成終了後、Em-100と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-200とする。

【0092】(本発明乳剤Em-300の調製)図1のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径2mm)を通じて、前記のS-201及びX-201を各々600cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った以外は、Em-200と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-300とする。

【0093】(本発明乳剤Em-400の調製)図2のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径2mm)を通じて、前記のS-201及びX-201を各々300cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った以外は、Em-200と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-400とする。

を0.0283モル相当量加えた後、S-104液とX-104液を流量を加速しながら(終了時と開始時の添加流量の比が1.2倍)7分間で添加した。

【0088】

〔核生成〕比較乳剤Em-100のゼラチン溶液B-101およびpHを調整するのに用いた硫酸を銀液およびハライド液に振り分けた下記のS-201及びX-201を、図3のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径1mm)を通じて、各々600cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った。

【0090】

【0094】(本発明乳剤Em-500の調製)図2のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径2mm)を通じて、前記のS-201及びX-201を各々150cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った以外は、Em-200と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-500とする。

【0095】(本発明乳剤Em-600の調製)図1のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径2mm)を通じて、前記のS-201及びX-201を各々150cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った以外は、Em-200と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-600とする。

【0096】(比較乳剤Em-700の調製)図3のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径2mm)を通じて、前記のS-201及びX-201を各々75cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った以外は、Em-200と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-700とする。

【0097】(比較乳剤Em-800の調製)図1のような核生成装置(硝酸銀液の導入口、ハライド溶液の導入口、ハロゲン化銀の吐出口、各々の内径2mm)を通じて、前記のS-201及びX-201を各々37.5cc/minの一定流量で全量添加し核生成を行った以外は、Em-200と同様に行った。かくして得られた乳剤をEm-800とする。

【0098】上記各乳剤の調製時に、成長過程のハロゲ

ン化銀乳剤のサンプリングを適宜実施して電子顕微鏡で観察したが、いずれのハロゲン化銀乳剤においてもハロゲン化銀粒子の成長過程における新たなハロゲン化銀粒子の生成及びその成長は認められなかった。以上のように調製した各乳剤の特徴をレプリカ法を用いて調べた。その結果を表1に示す。

【0099】

【表1】

乳剤名	核生成装置の種類	混合部の Reynolds 数 [—]	核の2枚双晶比率 [%]	核の平均粒径* [μm]	核の粒径の変動係数** [%]	成長乳剤		
						平均アスベクト比 [—]	粒径の変動係数 [%]	粒径 [μm]
Em-100 (比較例)	攪拌機有り タフジェット法	—	8	0.05	21	7.6	16	1.40
Em-200 (本発明)	図3	15810	90	0.02	6	8.2	5	1.44
Em-300 (本発明)	図1	15810	86	0.02	9	7.7	9	1.41
Em-400 (本発明)	図2	7905	74	0.04	16	7.5	15	1.41
Em-500 (本発明)	図2	3953	61	0.05	19	7.5	18	1.40
Em-600 (本発明)	図1	3953	55	0.05	20	7.2	22	1.38
Em-700 (比較例)	図3	1976	59	0.07	25	7.3	27	1.40
Em-800 (比較例)	図1	988	19	0.08	31	6.8	35	1.35

\*:核の平均粒径、即ち核の平均サイズ。

\*\* :核の粒径の変動係数、即ち核の粒子サイズの変動係数。

【0100】表1から明らかなように、核の2枚双晶比率については、通常の攪拌機をもちいた場合、発生した核が循環して戻ってきて核生成中に均一な状態で核を生

成することができないために低い値となっており、核の変動係数も大きくなっている。これに対して、本発明の装置を用いた場合、Reynolds数が高い場合は核

の2枚双晶比率は高く、核の平均粒径、変動係数ともに小さくなっている。また、成長後の乳剤に関しては、核の時点で2枚双晶比率が高くて粒径、変動係数ともに小さいものほど、成長乳剤の変動係数が小さくなっている。

【0101】〔感光材料試料No. 100～No. 800の作製〕前記各乳剤Em-100～Em-800に増感色素を添加し、金-硫黄増感を施した。各乳剤に対する増感色素、増感剤、安定剤の添加量と熟成温度、熟成時間は、1/200秒露光時の感度-カブリ関係が最適になるように設定した。

【0102】増感処理を施したEm-100～Em-800  
多層カラー写真感光材料試料No. 100

第1層（ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	0.16
UV-1	0.3
CM-1	0.123
CC-1	0.044
OIL-1	0.167
ゼラチン	1.33

第2層（中間層）

AS-1	0.160
OIL-1	0.20
ゼラチン	0.69

第3層（低感度赤感色性層）

沃臭化銀a	0.20
沃臭化銀b	0.29
SD-1	$2.37 \times 10^{-5}$
SD-2	$1.2 \times 10^{-4}$
SD-3	$2.4 \times 10^{-4}$
SD-4	$2.4 \times 10^{-6}$
C-1	0.32
CC-1	0.038
OIL-2	0.28
AS-2	0.002
ゼラチン	0.73

第4層（中感度赤感色性層）

沃臭化銀c	0.10
沃臭化銀d	0.86
SD-1	$4.5 \times 10^{-5}$
SD-2	$2.3 \times 10^{-4}$
SD-3	$4.5 \times 10^{-4}$
C-2	0.52
CC-1	0.06
DI-1	0.047
OIL-2	0.46
AS-2	0.004
ゼラチン	1.30

第5層（高感度赤感色性層）

沃臭化銀c	0.13
-------	------

00の各乳剤を用いてトリアセチルセルロースフィルム支持体上に下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真感光材料試料No. 100～No. 800を作製した。

【0103】以下のすべての記載において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は、特に記載のない限り1m<sup>2</sup>当たりのグラム数を示す。また、ハロゲン化銀およびコロイド銀は、銀に換算して示し、増感色素は、ハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。多層カラー写真感光材料試料No. 100（比較用乳剤Em-100を使用）の構成は以下の通りである。

【0104】

沃臭化銀d	1.18
SD-1	$3.0 \times 10^{-5}$
SD-2	$1.5 \times 10^{-4}$
SD-3	$3.0 \times 10^{-4}$
C-2	0.047
C-3	0.09
CC-1	0.036
DI-1	0.024
OIL-2	0.27
AS-2	0.006
ゼラチン	1.28
第6層(中間層)	
OIL-1	0.29
AS-1	0.23
ゼラチン	1.00
第7層(低感度緑感色性層)	
沃臭化銀a	0.19
沃臭化銀b	0.062
SD-4	$3.6 \times 10^{-4}$
SD-5	$3.6 \times 10^{-4}$
M-1	0.18
CM-1	0.033
OIL-1	0.22
AS-2	0.002
AS-3	0.05
ゼラチン	0.61
第8層(中間層)	
OIL-1	0.26
AS-1	0.054
ゼラチン	0.80
第9層(中感度緑感色性層)	
沃臭化銀e	0.54
沃臭化銀f	0.54
SD-6	$3.7 \times 10^{-4}$
SD-7	$7.4 \times 10^{-5}$
SD-8	$5.0 \times 10^{-5}$
M-1	0.17
M-2	0.33
CM-1	0.024
CM-2	0.029
DI-2	0.024
DI-3	0.005
OIL-1	0.73
AS-3	0.035
AS-2	0.003
ゼラチン	1.80
第10層(高感度緑感色性層)	
乳剤Em-100	1.19
SD-6	$4.0 \times 10^{-4}$
SD-7	$8.0 \times 10^{-5}$

SD-8	$5.0 \times 10^{-5}$
M-1	0.065
CM-2	0.026
CM-1	0.022
DI-3	0.003
DI-2	0.003
OIL-1	0.19
OIL-2	0.43
AS-3	0.017
AS-2	0.014
ゼラチン	1.23
第11層(イエローフィルター層)	
黄色コロイド銀	0.05
OIL-1	0.18
AS-1	0.16
ゼラチン	1.00
第12層(低感度青感色性層)	
沃臭化銀b	0.22
沃臭化銀a	0.08
沃臭化銀h	0.09
SD-9	$6.5 \times 10^{-4}$
SD-10	$2.5 \times 10^{-4}$
Y-A	0.77
DI-4	0.017
OIL-1	0.31
AS-2	0.002
ゼラチン	1.29
第13層(高感度青感色性層)	
沃臭化銀h	0.41
沃臭化銀i	0.61
SD-9	$4.4 \times 10^{-4}$
SD-10	$1.5 \times 10^{-4}$
Y-A	0.23
OIL-1	0.10
AS-2	0.004
ゼラチン	1.20
第14層(第1保護層)	
沃臭化銀j	0.30
UV-1	0.055
UV-2	0.110
OIL-2	0.30
ゼラチン	1.32
第15層(第2保護層)	
PM-1	0.15
PM-2	0.04
WAX-1	0.02
D-1	0.001
ゼラチン	0.55

上記沃臭化銀の特徴を下記に表示する(平均粒径とは同  
体積の立方体の一辺長)。

【0105】

乳剤No.	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	平均AgI量 (mol%)	直径/厚み比
沃臭化銀a	0.30	2.0	1.0
b	0.40	8.0	1.4
c	0.60	7.0	3.1
d	0.74	7.0	5.0
e	0.60	7.0	4.1
f	0.65	8.7	6.5
g	0.40	2.0	4.0
h	0.65	8.0	1.4
i	1.00	8.0	2.0
j	0.05	2.0	1.0
k	0.10	2.0	1.0
l	0.15	2.0	1.0

なお、本発明の代表的なハロゲン化銀粒子の形成例として、沃臭化銀d、fの製造例を以下に示す。また、沃臭化銀j（以下、乳剤jともいう）については特開平1-183417号、同1-183644号、同1-183645号、同2-166442号に関する記載を参考に作成した。

【0106】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は下記のように、まず種晶乳剤-1の調製を製した。

【0107】種晶乳剤-1の調製

以下のようにして種晶乳剤を調製した。

【0108】特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、35℃に調整した下記溶液A1に硝酸銀水溶液（1.161モル）と、臭化カリウムと沃化カリウムの混合水溶液（沃化カリウム2モル%）を、銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を0mVに保ち

〔溶液A1〕

オセインゼラチン	24.2g
臭化カリウム	10.8g
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ( $m+n=9.77$ ) (10%エタノール溶液)	6.78ml
10%硝酸	114ml
$\text{H}_2\text{O}$	9657ml

沃化銀微粒子乳剤SMC-1の調製

0.06モルの沃化カリウムを含む6.0重量%のゼラチン水溶液5リットルを激しく攪拌しながら、7.06モルの硝酸銀水溶液と7.06モルの沃化カリウム水溶液、各々2リットルを10分を要して添加した。この間pHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子調製後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを5.0に調整した。得られた沃化銀微粒子の平均粒径は0.05 $\mu\text{m}$ であった。この乳剤をSMC-1とする。

【0111】沃臭化銀dの調製

0.178モル相当の種晶乳剤-1と $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $m+n=9.77$ ) の10%エタノール溶液0.5

ながら同時混合法により2分を要して添加し、核形成を行った。続いて、60分の時間を要して液温を60℃に上昇させ、炭酸ナトリウム水溶液でpHを5.0に調整した後、硝酸銀水溶液（5.902モル）と、臭化カリウムと沃化カリウムの混合水溶液（沃化カリウム2モル%）を、銀電位を9mVに保ちながら同時混合法により、42分を要して添加した。添加終了後40℃に降温しながら、通常のプロキュレーション法を用いて直ちに脱塩、水洗を行った。

【0109】得られた種晶乳剤は、平均球換算直径が0.24 $\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比が4.8、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大辺長比率（各粒子の最大辺長と最小辺長との比）が1.0~2.0の六角状の平板状粒子からなる乳剤であった。この乳剤を種晶乳剤-1と称する。

【0110】

mlを含む、4.5重量%の不活性ゼラチン水溶液700mlを75℃に保ち、pAgを8.4、pHを5.0に調整した後、激しく攪拌しながら同時混合法により以下の手順で粒子形成を行った。

【0112】1) 3.093モルの硝酸銀水溶液と0.287モルのSMC-1、及び臭化カリウム水溶液を、pAgを8.4、pHを5.0に保ちながら添加した。

【0113】2) 続いて溶液を60℃に降温し、pAgを9.8に調製した。その後、0.071モルのSMC-1を添加し、2分間熟成を行った（転位線の導入）。

【0114】3) 0.959モルの硝酸銀水溶液と0.03モルのSMC-1、及び臭化カリウム水溶液

を、pAgを9.8、pHを5.0に保ちながら添加した。

【0115】尚、粒子形成を通して各溶液は、新核の生成や粒子間のオストワルド熟成が進まないように最適な速度で添加した。上記添加終了後に40℃で通常のフロキュレーション法を用いて水洗処理を施した後、ゼラチンを加えて再分散し、pAgを8.1、pHを5.8に調整した。

【0116】得られた乳剤は、粒径（同体積の立方体1辺長）0.74 $\mu$ m、平均アスペクト比5.0、粒子内部からヨウ化銀含有率2/8.5/X/3モル%（Xは転位線導入位置）のハロゲン組成を有する平板状粒子からなる乳剤であった。この乳剤を電子顕微鏡で観察したところ乳剤中の粒子の全投影面積の60%以上の粒子にフリンジ部と粒子内部双方に5本以上の転位線が観察された。表面沃化銀含有率は、6.7モル%であった。

【0117】沃臭化銀fの調製

沃臭化銀dの調製において、1)の工程でpAgを8.8かつ、添加する硝酸銀量を2.077モルSMC-1の量を0.218モルとし、3)の工程で添加する硝酸銀量を0.91モル、SMC-1の量を0.079モルとした以外は沃臭化銀dと全く同様にして沃臭化銀fを調製した。

【0118】得られた乳剤は、粒径（同体積の立方体1辺長）0.65 $\mu$ m、平均アスペクト比6.5、粒子内部からヨウ化銀含有率2/9.5/X/8.0モル%

（Xは転位線導入位置）のハロゲン組成を有する平板状粒子からなる乳剤であった。この乳剤を電子顕微鏡で観察したところ乳剤中の粒子の全投影面積の60%以上の粒子にフリンジ部と粒子内部双方に5本以上の転位線が観察された。表面沃化銀含有率は、11.9モル%であった。

【0119】上記各乳剤に前述の増感色素を添加、熟成した後、トリフォスフィンセレナイド、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウムを添加し、常法に従い、かぶり、感度関係が最適になるように化学増感を施した。

【0120】また、沃臭化銀a, b, c, e, g, h, iについても、上記沃臭化銀d, fに準じて作製し、分光増感、化学増感を施した。

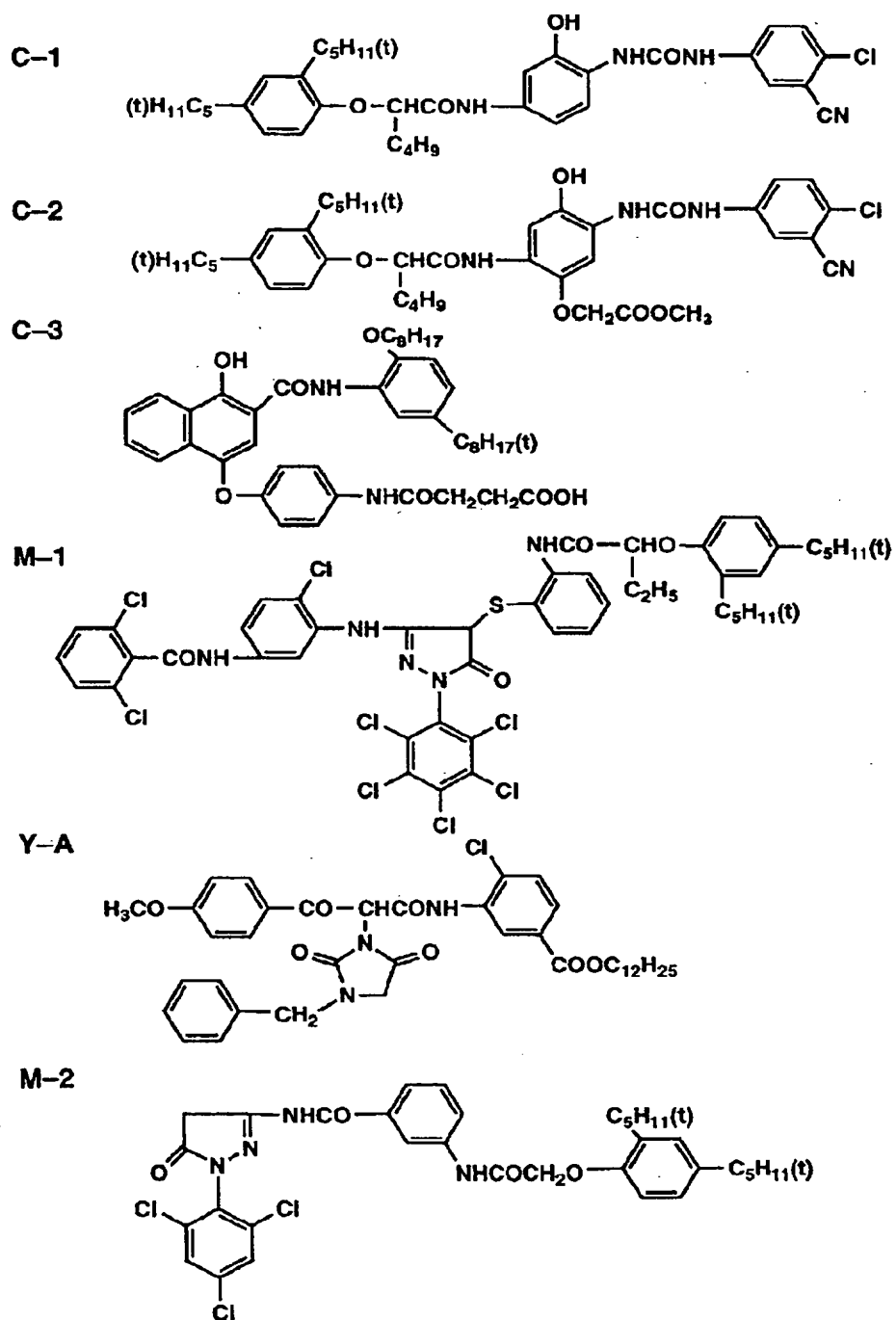
【0121】尚、上記の組成物の他に、塗布助剤SU-1、SU-2、SU-3、分散助剤SU-4、粘度調整剤V-1、安定剤ST-1、ST-2、カブリ防止剤AF-1、重量平均分子量：10,000及び重量平均分子量：1,100,000の2種のポリビニルピロリドン（AF-2）、抑制剤AF-3、AF-4、AF-5、硬膜剤H-1、H-2及び防腐剤Ase-1を添加した。

【0122】上記試料に用いた化合物の構造を以下に示す。

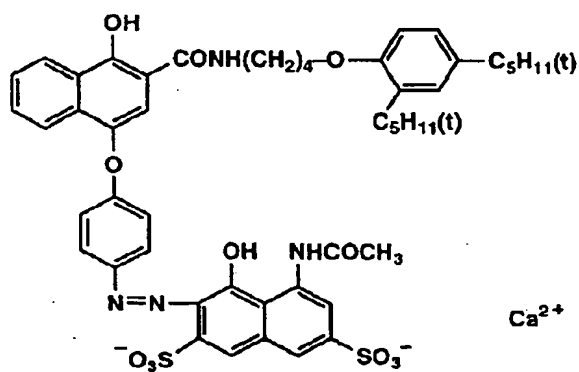
【0123】

【化1】

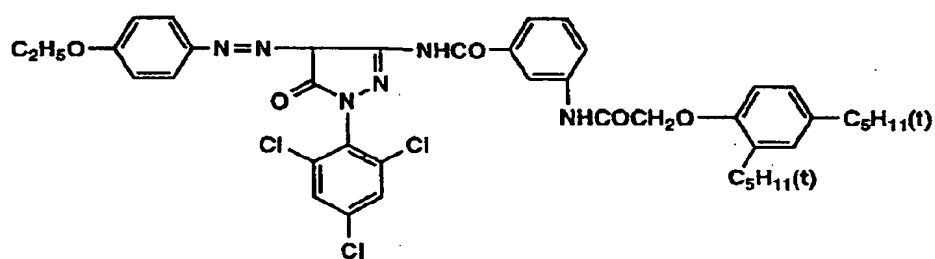




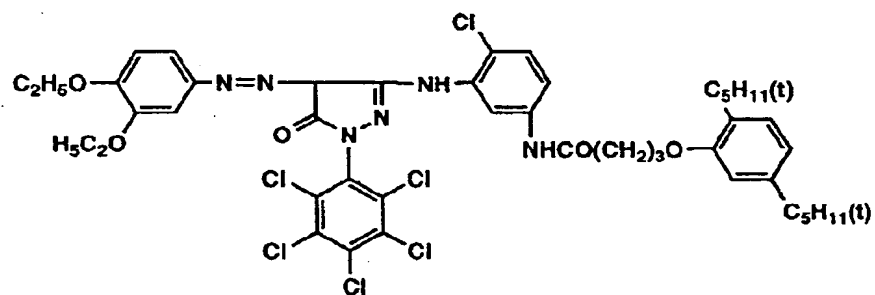
CC-1



CM-1



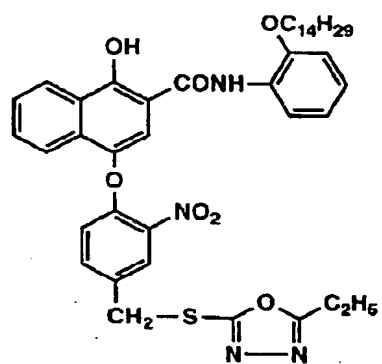
CM-2



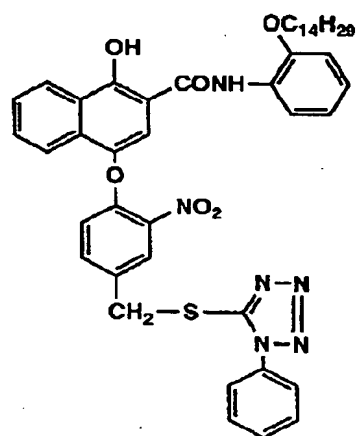
【0125】

【化3】

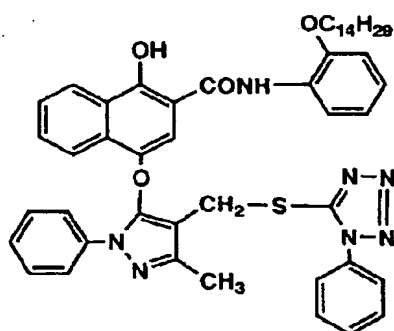
DI-1



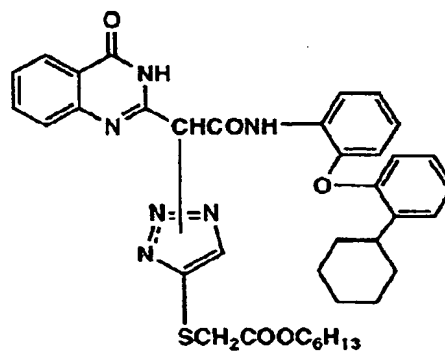
DI-2



DI-3



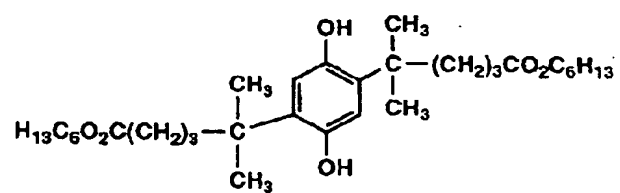
DI-4



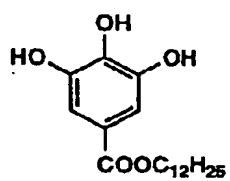
【0126】

【化4】

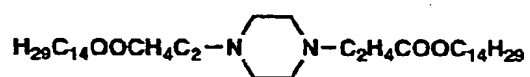
AS-1



AS-2



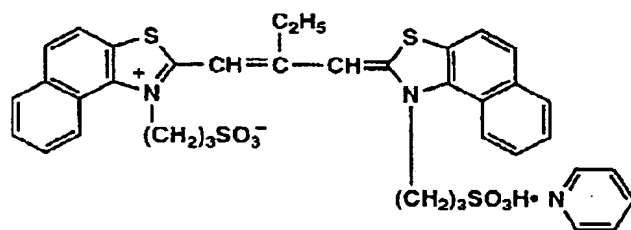
AS-3



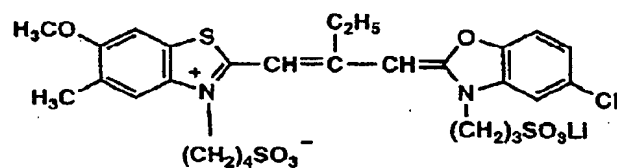
【0127】

【化5】

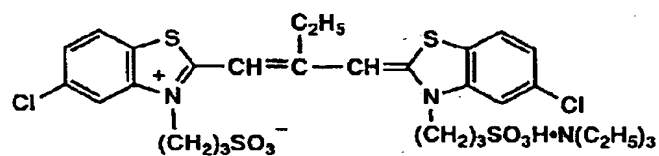
SD-1



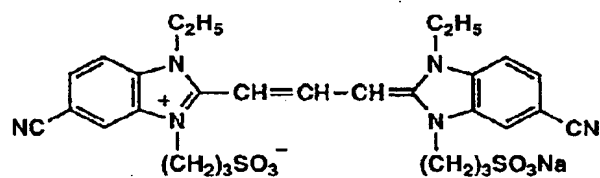
SD-2



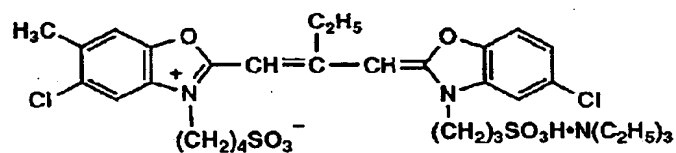
SD-3



SD-4



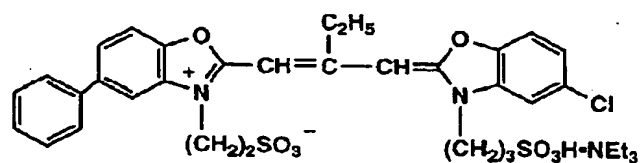
SD-5



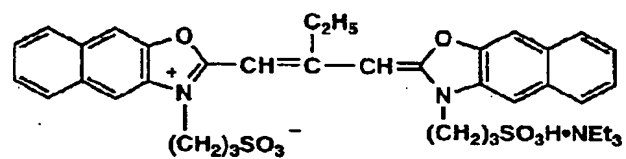
【0128】

【化6】

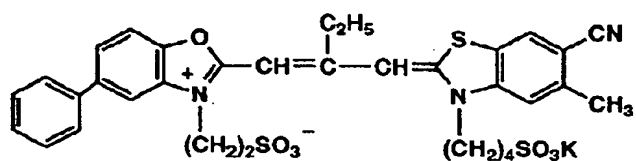
SD-6



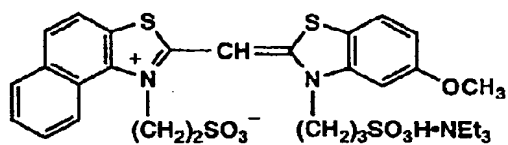
SD-7



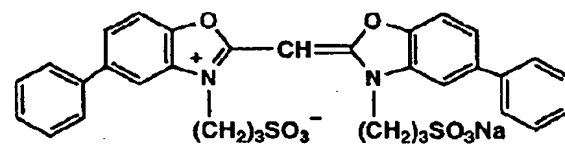
SD-8



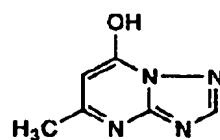
SD-9



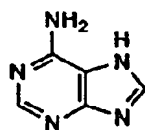
SD-10



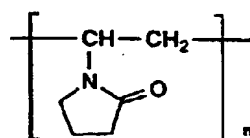
ST-1



ST-2



AF-1,2

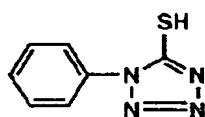


AF-1 Mw=10,000

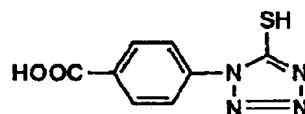
AF-2 Mw=1,100,000

n:重合度

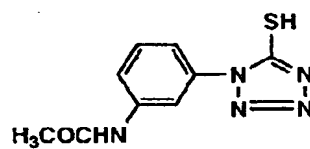
AF-3

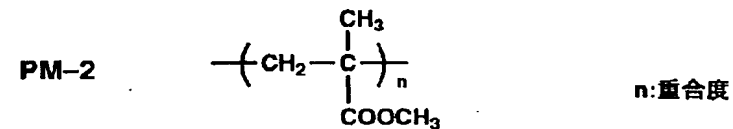
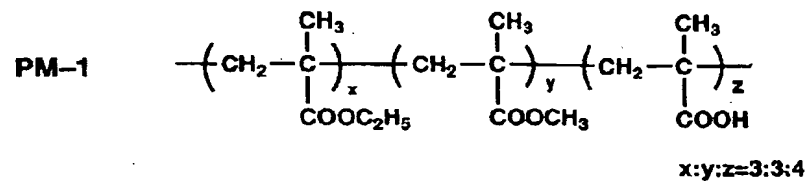
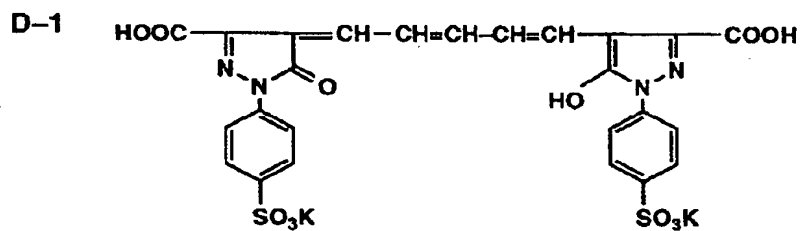
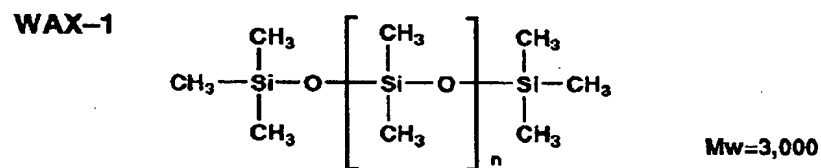
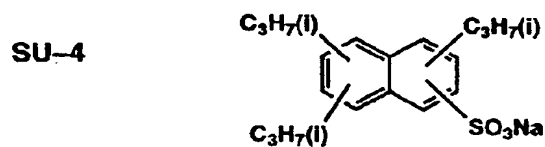
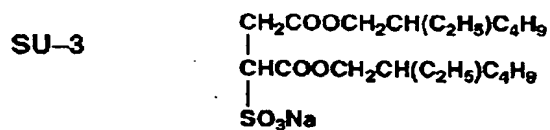
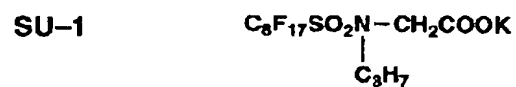


AF-4



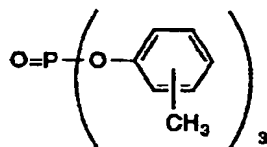
AF-5



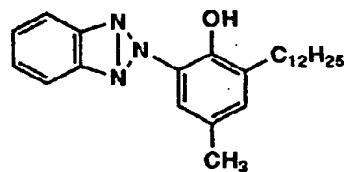




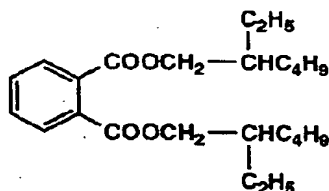
OIL-1



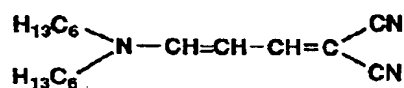
UV-1



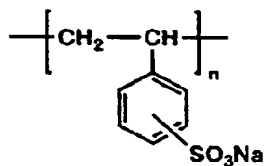
OIL-2



UV-2



V-1

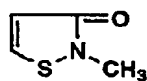


n:重合度

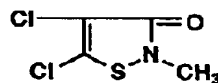
Ase-1(下記3成分の混合物)



(成分A)



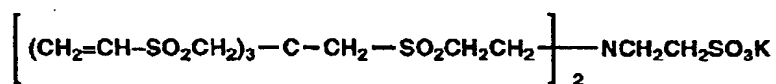
(成分B)



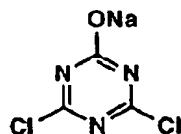
(成分C)

成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比)

H-1



H-2



【0132】以上で感光材料の試料100を作成した。  
 【0133】次に、試料No. 100の乳剤Em-100に代えて、乳剤Em-200~800をそれぞれ用いた他は試料No. 100と同様にして、表2に示すよう

に多層カラー写真感光材料No. 200~800をそれぞれ作成した。

【0134】

【表2】

感材試料 No.	100	200	300	400	500	600	700	800
使用乳剤	Em-100	Em-200	Em-300	Em-400	Em-500	Em-600	Em-700	Em-800

【0135】これらの試料作製直後に各試料に対して、工程に従って現像処理を行った。  
 緑色光（G）を用いてウェッジ露光を行い、下記の処理 【0136】

（現像処理）

処理工程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現像	3分15秒	38±0.3℃	780ml
漂白	45秒	38±2.0℃	150ml
定着	1分30秒	38±2.0℃	830ml
安定	1分	38±5.0℃	830ml
乾燥	1分	55±5.0℃	—

\*補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たりの値である。

【0137】各処理工程において使用した処理液組成は 【0138】  
 下記の通りである。

#### 発色現像液

水	800cc
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- （β-ヒドロキシルエチル）アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いてpH10.06に調整する。	

【0139】

#### 発色現像補充液

水	800cc
炭酸カリウム	35g
炭酸水素ナトリウム	3g
亜硫酸カリウム	5g
臭化ナトリウム	0.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノ-メチル-N-エチル-N- （β-ヒドロキシルエチル）アニリン硫酸塩	6.3g
水酸化カリウム	2g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウムまたは20%を用いてpH10.18に調整する。	

【0140】

#### 漂白液

水	700cc
1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄（III）アンモニウム	125g

エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸ナトリウム	40 g
臭化アンモニウム	150 g
氷酢酸	40 g

水を加えて1リットルとし、アンモニア水または氷酢酸を用いてpH4.4に調整する。

## 【0141】

漂白補充液

水	700 c c
1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)アンモニウム	175 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸ナトリウム	50 g
臭化アンモニウム	200 g
氷酢酸	56 g

アンモニア水または氷酢酸を用いてpH4.4に調整後水を加えて1リットルとする。

## 【0142】

定着液

水	800 c c
チオシアン酸アンモニウム	120 g
チオ硫酸アンモニウム	150 g
亜硫酸ナトリウム	15 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g

アンモニア水または氷酢酸を用いてpH6.2に調整後水を加えて1リットルとする。

## 【0143】

定着補充液

水	800 c c
チオシアン酸アンモニウム	150 g
チオ硫酸アンモニウム	180 g
亜硫酸ナトリウム	20 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g

アンモニア水または氷酢酸を用いてpH6.5に調整後水を加えて1リットルとする。

## 【0144】

安定液及び安定補充液

水	900 c c
パラオクチルフェニルポリオキシエチレンエーテル(n=10)	2.0 g
ジメチロール尿素	0.5 g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2 g
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.1 g
シロキサン(UCC製L-77)	0.1 g
アンモニア水	0.5 c c

水を加えて1リットルとした後、アンモニア水または50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。

【0145】得られた試料の感度、カブリ、RMS値を緑色光を用いて測定した。測定方法及び条件を以下に示す。

【0146】《相対感度》相対感度は、各試料におい

て、最小濃度(Dmin)+0.2の濃度を与える露光量の逆数を求め、試料No.100の感度を100とする相対値で示した。相対感度の値が大きいほど感度が高く好ましいことを意味する。

【0147】《相対RMS》RMSの測定位置は、最小濃度 ( $D_{min}$ ) + 0.1 の濃度点である。RMS値は、各試料の測定位置をイーストマンコダック社製のラッテンフィルター (W-99) を装着したマイクロデンストメーター (スリット幅  $10\mu m$ 、スリット長  $180\mu m$ ) で走査し、濃度測定サンプリング数1000以上の濃度値の標準偏差として求めた。各試料においてRMS値を求め、試料No. 100のRMS値を100とする相対値を相対RMSの値として示した。相対RMSの値が小さいほど粒状性に優れ好ましいことを意味する。

【0148】各試料について得られた結果を表3に示す。

【0149】

【表3】

感材試料No.	相対感度	相対RMS
100 (比較例)	100	100
200 (本発明)	132	79
300 (本発明)	128	78
400 (本発明)	121	87
500 (本発明)	110	95
600 (本発明)	107	97
700 (比較例)	93	105
800 (比較例)	85	114

【0150】表に示す結果から明らかなように、本発明の乳剤Em-200~Em-600を含む本発明の感光材料・試料200~600は、高感度で粒状性が改良されている。これらの中で、本発明のベストの組み合わせを満たす乳剤Em-200を用いた試料200が特に優

れている。また、通常の攪拌機を用いたダブルジェット法で核発生を行った比較乳剤Em-100は、核の2枚双晶比率が低い上に核の変動係数が大きいため、成長後の乳剤の変動係数は見かけ上は良いものの、粒子の内部構造等、粒子間のキャラクターが不均一であるため、本発明乳剤に比べて、感度、粒状性ともに劣る結果となっている。

【0151】上記のごとく、本出願の発明によれば、感度および粒状性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

【0152】

【発明の効果】本発明により、高感度で粒状性に優れたハロゲン化銀写真乳剤、その製造方法およびハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための、瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置の一例 (装置A) を示す概念図である。

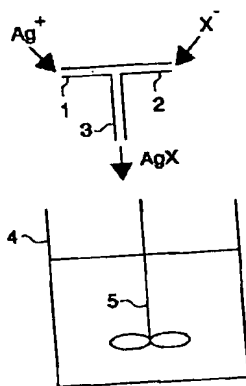
【図2】本発明を実施するための、瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置の別の一例 (装置B) を示す概念図である。

【図3】本発明を実施するための、瞬間的に多相の液体を混合・反応させる装置の更に別の一例 (装置C) を示す概念図 ((a) 正面図、(b) 側面図) である。

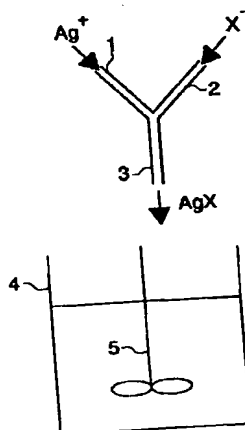
【符号の説明】

- 1 入口
- 2 入口
- 3 出口
- 4 熟成・成長用容器
- 5 攪拌翼

【図1】



【図2】



【図3】

